



BEST AVAILABLE COPY

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01J 25/04, C07C 209/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/33561</b> (43) Date de publication internationale: 8 juillet 1999 (08.07.99)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02856

(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)

(30) Données relatives à la priorité:  
97/16832 29 décembre 1997 (29.12.97) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA  
FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai  
Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOSCHAT, Vincent  
[FR/FR]; 26, rue Père Chevrier, F-69007 Lyon (FR).  
LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve,  
F-69330 Meyzieu (FR).(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction  
de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte  
postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, ID, JP, KR, PL, RO,  
RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.*(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A HYDROGENATION CATALYST, METHOD FOR HYDROGENATING COM-  
POUNDS COMPRISING NITRILE FUNCTIONS(54) Titre: PROCÉDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION PROCÉDE D'HYDROGENATION DE  
COMPOSES COMPRENANT DES FONCTIONS NITRILES

## (57) Abstract

The invention concerns a method for regenerating a hydrogenation catalyst, and hydrogenation methods carried out with a catalyst comprising at least one regenerated catalyst. More particularly, it concerns a method for regenerating Raney catalysts used in total or partial hydrogenating processes of compounds comprising nitrile functions into amine functions. Said method consists in treating the spent catalyst with a basic solution and optionally in subjecting said catalyst to hydrogenation before stripping to eliminate the impurities present on the catalyst. Thus, the regenerating method enables to recuperate up to 100 % of the catalytic activity.

## (57) Abrégé

La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrogénation, et des procédés d'hydrogénation réalisés avec un catalyseur comprenant au moins le catalyseur régénéré. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de régénération des catalyseurs de type Raney utilisés dans les procédés d'hydrogénation totale ou partielle de composés comprenant des fonctions nitriles en fonctions amines. Ce procédé consiste à traiter le catalyseur usé par une solution basique et éventuellement à soumettre également ce catalyseur à une hydrogénation avant un lavage pour éliminer les impuretés présentes sur le catalyseur. Ainsi, le procédé de régénération de l'invention permet de récupérer jusqu'à 100 % de l'activité catalyseur.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

**PROCEDE DE REGENERATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION**  
**PROCEDE D'HYDROGENATION DE COMPOSES COMPRENANT DES FONCTIONS**  
**NITRILES**

5 La présente invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrogénation, et des procédés d'hydrogénation réalisés avec un catalyseur comprenant au moins le catalyseur régénéré.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de régénération des catalyseurs de type Raney utilisés dans les procédés d'hydrogénation totale ou partielle  
10 de composés comprenant des fonctions nitriles en fonctions amines.

L'hydrogénation des composés comprenant des fonctions nitriles en composés aminés est mise en oeuvre industriellement depuis très longtemps.

Ainsi, l'hexaméthylène diamine, un composé utilisé notamment pour la fabrication du polyhexaméthylène adipamide appelé également PA66 et connu sous le nom "Nylon",  
15 est fabriqué industriellement par hydrogénation de l'adiponitrile en présence d'un catalyseur Nickel de Raney. Ce procédé est notamment décrit dans le brevet US 3 821 305. D'autres procédés d'hydrogénation de composés nitriles ou polynitriles en composés aminés sont décrits dans les brevets US 3 372 195, US 2 287 219, US 2 449 036, US 3 565 957, US 3 998 881, US 4 186 146, US 4 235 821,  
20 US 4 254 059, WO 95/17 959.

Ces documents se rapportent à l'hydrogénation de différents composés nitriles aliphatiques, aromatiques, substitués, insaturés ....

Ces brevets concernent également des procédés qui sont mis en oeuvre en présence de solvant, de soude et d'ammoniac. Ils sont généralement mis en oeuvre  
25 avec des catalyseurs type Raney tels que le nickel de Raney ou le cobalt de Raney.

La préparation de ces catalyseurs de Raney est décrite depuis très longtemps, et notamment dans le brevet US 1 638 190 et dans J.A.C.S. 54,4116 (1932). Un procédé de préparation à partir d'alliage nickel, molybdène, aluminium est décrit dans le brevet US 2 948 887.

30 Il a également été proposé des catalyseurs d'hydrogénation type Raney à effet catalytique amélioré par dopage avec d'autres éléments métalliques. Par exemple, le brevet US 4 153 578 décrit un catalyseur Nickel de Raney comprenant du molybdène. Ce catalyseur est notamment utilisé pour la réduction des aldéhydes en alcools.

Il a également été proposé des procédés d'hydrogénation de composés  
35 polynitriles par réduction de certaines fonctions nitriles pour produire des composés comprenant des fonctions nitriles et amines. Une application développée est l'hydrogénation partielle, appelée hémihydrogénation de dinitriles aliphatiques tels que

l'adiponitrile en aminonitriles tels que l'aminocapronitrile. Ainsi, le brevet US 4 389 348 décrit l'hémihydrogénation de dinitrile en oméga-aminonitrile par l'hydrogène, en milieu solvant aprotique et ammoniac et en présence de rhodium déposé sur un support basique. Le brevet US 5 151 543 décrit l'hémihydrogénation de dinitriles en aminonitriles  
5 dans un solvant en excès molaire d'au moins 2/1 par rapport au dinitrile, comprenant l'ammoniac liquide ou un alcanol contenant une base minérale en présence d'un catalyseur type Nickel de Raney ou cobalt de Raney.

De même, la demande de brevet WO 93/16 034, décrit un procédé d'hémihydrogénation de l'adiponitrile en aminocapronitrile en présence de catalyseur  
10 Nickel de Raney d'une base et d'un complexe d'un métal de transition.

Dans les documents cités, le problème de la diminution de consommation de catalyseur soit par une meilleure récupération, soit par recyclage n'est pas envisagé.

La récupération du catalyseur d'hydrogénation est envisagée dans le cas de l'hydrogénation complète par le brevet US 4 429 159 qui décrit un procédé de  
15 prétraitement du catalyseur Nickel de Raney par un carbonate pour diminuer l'entraînement de celui-ci dans le flux d'hexaméthylène diamine. Le catalyseur ainsi récupéré peut être recyclé après lavage avec de l'eau, en mélange avec un catalyseur neuf.

Il a également été décrit des procédés de régénération des catalyseurs utilisés  
20 dans des procédés d'hémihydrogénation dans les demandes de brevets WO 97/37964 et WO 97/37963. Les catalyseurs sont traités par un flux d'hydrogène à une température comprise entre 150 et 400°C, en absence de tout liquide ou solvant. Les catalyseurs après régénération par traitement à l'hydrogène sont lavés par de l'eau jusqu'à pH neutre et éventuellement conditionnés par de l'ammoniac liquide.  
25 Ces procédés de régénération mettent en oeuvre un traitement à température élevée qui peut provoquer un frittage partiel du catalyseur. En outre, ces procédés ne permettent pas de récupérer une activité catalytique totale notamment quand le procédé d'hydrogénation des composés nitriles est réalisé en milieu liquide et plus particulièrement en présence d'un composé basique.

30 Un des buts de la présente invention est de proposer un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrogénation du type catalyseur de Raney permettant de récupérer une activité sensiblement équivalente à celle d'un catalyseur neuf.

A cet effet, l'invention propose un procédé de régénération d'un catalyseur de type catalyseur de Raney d'hydrogénation totale ou partielle des fonctions nitriles en  
35 fonctions amines de composés organiques caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le catalyseur usé séparé du milieu réactionnel d'hydrogénation, avec une solution aqueuse d'un composé basique présentant une concentration en anion supérieure à 0,01 mol/l, à maintenir le mélange à une température inférieure à 130°C, puis à laver le catalyseur

traité par de l'eau ou une solution aqueuse basique jusqu'à un pH final des eaux de lavage compris entre 12 et 13.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, le procédé de régénération du catalyseur peut comprendre une hydrogénation de celui-ci mis en oeuvre par traitement du catalyseur sous atmosphère d'hydrogène à une température inférieure à 130°C.

Selon l'invention, la mise sous atmosphère d'hydrogène du catalyseur peut être réalisée avant le maintien en température du mélange catalyseur usé/solution basique. Dans ce cas, le traitement basique et l'hydrogénation du catalyseur usé sont réalisés simultanément.

Dans un autre mode de réalisation, l'hydrogénation du catalyseur est réalisé avant l'étape de mélange avec la solution aqueuse basique. Enfin, il est également possible de soumettre à l'étape d'hydrogénation, le catalyseur traité par une solution basique et éventuellement lavé.

D'un point de vue économique et de simplicité de mise en oeuvre, le procédé consistant à réaliser simultanément le traitement par une solution basique et hydrogénation est préféré.

Les différentes caractéristiques et définitions des produits ou conditions opératoires décrites ci-après sont applicables à tous les modes de réalisation cités ci-dessus.

Le procédé de régénération de l'invention peut-être réalisé en discontinu ou en continu.

Le procédé de l'invention permet une régénération du catalyseur d'hydrogénation ou d'hémi-hydrogénation à basse température évitant ainsi une détérioration du catalyseur, plus particulièrement une diminution de l'effet dopant des éléments métalliques contenus dans le catalyseur de Raney.

Selon l'invention, les catalyseurs pouvant être régénérés par le procédé décrit ci-dessus sont les catalyseurs type Raney tel que, par exemple le Nickel de Raney, le cobalt de Raney. Ces catalyseurs peuvent comprendre avantageusement un ou plusieurs autres éléments, souvent appelés dopants, tels que par exemple le chrome, le titane, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le vanadium, le zirconium, le fer, le zinc et plus généralement les éléments des groupes IIB, IVB, IIIB, VB, VIB, VIIB, et VIII de la table périodique de Mendeleev. Parmi ces éléments dopants, le chrome, le fer et/ou le titane, ou un mélange de ces éléments sont considérés comme les plus avantageux et sont présents habituellement à une concentration pondérale (exprimée par rapport au métal nickel ou cobalt de Raney) inférieure à 10 %, de préférence inférieure à 5 %.

Les catalyseurs de Raney comprennent souvent des traces de métaux présents dans l'alliage utilisé pour la préparation desdits catalyseurs. Ainsi, l'aluminium est notamment présent dans ces catalyseurs.

5 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la solution aqueuse basique utilisée pour traiter le catalyseur est une solution d'une base alcaline ou de l'ammoniaque. De préférence, le composé basique présente une solubilité dans l'eau élevée.

A titre de composés basiques convenables, on peut citer la soude, la potasse, l'hydroxyde de lithium ou de césium.

10 Avantageusement, la concentration en anions de cette solution basique est comprise entre 0,01N et 10 N, de préférence comprise entre 0,02 N et 7 N.

La concentration pondérale du catalyseur dans la solution basique est comprise entre 5 et 30 % par rapport au milieu réactionnel.

15 Dans les variantes comprenant un traitement par l'hydrogène, le milieu réactionnel est soit constitué de la solution basique et du catalyseur tel que décrit précédemment, soit du catalyseur usé seul, ou du catalyseur traité par la solution basique et éventuellement lavé. Le réacteur est mis sous une pression partielle d'hydrogène, avantageusement supérieure à  $10^5$  Pa.

20 Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à une température inférieure à  $130^\circ\text{C}$ , de préférence comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$  pendant une durée déterminée par l'expérience et un étalonnage préalable du procédé. Cette durée est de l'ordre de quelques heures, avantageusement comprise entre 1 heure et 10 heures.

25 Pour permettre un échange avec l'hydrogène contenu dans le réacteur, le milieu réactionnel est avantageusement agité. Bien entendu, d'autres procédés d'alimentation de l'hydrogène, tels que barbotage, colonne à remplissage pourraient être utilisés pour la réalisation de ce traitement sans sortir de l'invention. Toutefois, un des avantages du procédé de l'invention est de permettre d'obtenir un traitement efficace avec un rendement de régénération élevé sans nécessité des procédés complexes pour favoriser le contact de l'hydrogène et du catalyseur.

30 Après avoir été traité par une solution basique et éventuellement subi une hydrogénation, le catalyseur est soit extrait du milieu soit concentré dans ce milieu par les techniques habituelles de concentration ou séparation telles que, par exemple, filtration, décantation, centrifugation, évaporation ou analogues. Le catalyseur ainsi séparé ou concentré est soumis à une étape de lavage pour éliminer partiellement la  
35 solution basique et également toutes les impuretés et composés qui limitent l'activité du catalyseur.

Ce lavage peut être effectué soit par de l'eau soit par une solution basique diluée. En effet, le lavage permet d'éliminer toutes les impuretés mais doit maintenir le pH du catalyseur à une valeur supérieure à 12, avantageusement compris entre 12 et 13. Ce pH est contrôlé par la mesure de celui des eaux de lavages.

5        Ainsi, dans un mode de réalisation préféré, notamment quand le procédé de régénération est réalisé en continu, la solution de lavage est une solution basique de concentration comprise entre 0,01 N et 0,1N.

10        Le catalyseur ainsi régénéré peut être utilisé soit seul, soit en mélange avec un catalyseur neuf dans les procédés d'hydrogénation de composés comprenant des fonctions nitriles.

L'invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation de composés comprenant au moins une fonction nitrile en composés aminés tel que décrit, par exemple, dans la demande de brevet WO 95/19 959.

15        Ce procédé consiste brièvement à ajouter le composé nitrile dans un milieu réactionnel selon une concentration pondérale comprise entre 0,001 % et 30 % par rapport au poids total du milieu réactionnel.

20        Le milieu réactionnel est un milieu liquide qui contient au moins un solvant. Ce milieu réactionnel contient avantageusement de l'eau dans une quantité de préférence inférieure ou égale à 50 %, préférentiellement comprise entre 0,1 et 15 % en poids.

En complément à l'eau, un solvant du type alcool et/ou amide peut être prévu tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les glycols, des polyols, le diméthylformamide ou le diméthylacétamide. Ce solvant, quand l'eau est présente, représente deux à quatre parties en poids par partie d'eau présente.

25        Dans un mode de réalisation préféré, le milieu réactionnel comprend également l'amine dont la préparation est visée par le procédé d'hydrogénation. Ainsi, dans le cas de l'hydrogénation de l'adiponitrile en hexaméthylène diamine, le procédé est réalisé en présence d'hexaméthylène diamine.

30        La concentration pondérale en amine est comprise entre 50 % et 99 % en poids par rapport au poids total du solvant du milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel comprend avantageusement un composé basique quand le catalyseur est du type Raney.

Cette base est présente à une concentration supérieure à 0,1 mol/kg de catalyseur, de préférence entre 0,1 et 10 mol/kg.

35        La réaction d'hydrogénation est réalisée en maintenant dans l'enceinte une pression en hydrogène convenable c'est-à-dire comprise avantageusement entre 0,10 et 10 MPa, et une température du milieu réactionnel inférieure à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 100°C.

Le procédé ci-dessus est donné à titre d'illustration. L'invention peut également s'appliquer à d'autres procédés dans lesquels l'hydrogénation est réalisée en présence d'ammoniac par exemple.

L'invention a également pour objet un procédé d'hémihydrogénation de composés  
5 comprenant au moins deux fonctions nitriles dans lesquels au moins une fonction nitrile est réduite en fonction amine.

De tels procédés sont notamment utilisés pour la synthèse de composés aminonitriles qui par hydrolyse cyclisante donnent des lactames. Ces lactames sont des monomères pour la fabrication d'homopolyamides.

10 Ainsi, une des applications industrialisées est la fabrication du caprolactame, monomère du polyamide 6, obtenu par hémihydrogénation de l'adiponitrile en aminocapronitrile et hydrolyse cyclisante de ce composé en caprolactame.

Ce procédé est notamment décrit dans les demandes de brevet WO 93/16 034, WO 93/12 073, US 4 248 799. Ce procédé utilise comme catalyseur un Nickel de  
15 Raney.

Ainsi, dans ce procédé, l'adiponitrile est ajouté dans un milieu réactionnel comprenant une base alcaline et/ou de l'ammoniaque, de l'hydrogène, un catalyseur Nickel de Raney et un complexe d'un métal de transition. Le milieu réactionnel peut contenir un solvant tel qu'un alcool.

20 Le catalyseur est soit dispersé dans le milieu réactionnel, soit supporté sur un lit fixe.

Dans un autre mode de réalisation le catalyseur de Raney (nickel ou cobalt) peut être traité avec un alcanolate alcalin, la réaction d'hydrogénation pouvant être réalisée en absence d'eau et en présence d'un solvant aprotique tel que le tétrahydrofurane, la dioxane, les diamines aliphatiques, les alcools ou les éthers.  
25

Le procédé d'hémihydrogénation peut également être réalisé en utilisant un catalyseur de Raney tel que le Nickel de Raney comprenant un élément dopant tel que défini précédemment.

Dans ce procédé, le milieu d'hydrogénation comprend de l'eau à raison d'au moins  
30 0,5 % en poids par rapport à la totalité des composés liquides du milieu réactionnel, de l'aminonitrile et/ou de la diamine formées par l'hydrogénation, et du composé nitrile non transformé. Le milieu réactionnel comprend également une base minérale forte, à savoir un hydroxyde alcalin présent à une concentration de 0,1 mol/kg à 3 mol/kg de catalyseur.

35 Dans ces procédés, les catalyseurs peuvent être constitués par un mélange de catalyseur neuf et de catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention. On peut également utiliser uniquement un catalyseur régénéré.

Les composés nitriles pouvant être réduits totalement ou partiellement par les procédés de l'invention sont, à titre d'exemple, les composés alpha - oméga dinitriles comportant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée de 1 à 12 atomes de carbone tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile ou un mélange de ces composés.

De manière générale, les catalyseurs pouvant être régénérés par le procédé de l'invention sont avantageusement utilisés en association avec un composé basique dans les procédés d'hydrogénation des composés nitriles.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif sans effet limitatif.

**Exemple 1** : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hydrogénation de l'adiponitrile (ADN) en hexaméthylène diamine (HMD)

L'hydrogénation de l'adiponitrile (AdN) est réalisée à l'aide d'un catalyseur à base de Nickel de Raney 50 (dopé à 1,8 % de Cr et 1 % de Fe) en présence d'un hydroxyde alcalin tel que KOH et/ou NaOH, selon le procédé décrit dans le brevet WO 95/17 959.

Quand l'activité du catalyseur n'est plus satisfaisante pour une exploitation correcte du procédé d'hydrogénation de l'adiponitrile, celui-ci est séparé du milieu réactionnel pour être régénéré selon le procédé de l'invention. Le catalyseur traité dans le présent exemple a une activité égale à 30% de l'activité du catalyseur neuf.

L'activité des catalyseurs est déterminée par le test catalytique standardisé suivant:

On prélève environ 1 à 2 g de bouillie de Ni Raney, que l'on lave 6 fois avec 50 ml d'eau distillée. On pèse exactement 0,40 g de catalyseur dans un pycnomètre. Le dit catalyseur est introduit dans un autoclave de 150 ml en acier inoxydable muni d'un système d'agitation, d'un système de chauffage, de moyens d'introduction d'hydrogène et de réactifs et de moyens de mesure et de contrôle de la température et de la pression. Avec le catalyseur, on entraîne aussi environ 0,4 g d'eau (cette quantité est prise en compte dans la composition pondérale des 42 g de solvant réactionnel composé de 90 % d'HMD et de 10 % d'eau). On charge dans l'autoclave sous atmosphère d'argon l'HMD, l'eau et de la potasse (à raison de 0,05% en poids du mélange réactionnel soit 0,8 mol KOH/kg Ni). L'autoclave est purgé à l'azote et à l'hydrogène. Il est ensuite chauffé à 80°C et maintenu sous 25 bar d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réserve d'hydrogène. On met en route le système d'enregistrement de la pression d'hydrogène dans la dite réserve et on injecte rapidement 6 g d'AdN. L'hydrogénation est suivie jusqu'à la fin de la consommation d'hydrogène.

La vitesse initiale d'hydrogénation obtenue avec les catalyseurs usés et régénérés sont comparées à celle obtenue avec le Ni Raney 50 neuf, et l'activité d'un catalyseur est donnée par la formule suivante :

5 
$$\text{Activité du catalyseur} = \frac{\text{Vitesse initiale avec le catalyseur}}{\text{Vitesse initiale avec le Ni Raney 50 neuf}} \times 100$$

Le catalyseur usé ci-dessus est mélangé avec une solution de soude 6N pour obtenir un mélange de composition massique suivante : Ni / NaOH 6N 18 / 82.

10 Ce mélange est chargé dans un ballon de 500 ml et agité pendant 3 h à reflux à 105 °C.

Le catalyseur est ensuite lavé à l'eau jusqu'à un pH égal à environ 12,5 pour éviter la précipitation des aluminates de sodium sous forme de trihydroxydes d'aluminium, pour éviter une désactivation du catalyseur pendant le stockage. Le pH est contrôlé par mesure du pH des eaux de lavage.

15 L'activité du catalyseur pour la fabrication de HMD qui était de 30% est égale après régénération, à 90%.

**Exemple 2 :** Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hémi-hydrogénation de l'Adiponitrile (ADN) en aminocapronitrile (ACN).

20

Le catalyseur utilisé dans un procédé d'hémi-hydrogénation de l'adiponitrile en aminocapronitrile réalisée selon les conditions décrites dans le brevet WO 93/16 034 est un Nickel de Raney identique à celui décrit dans l'exemple 1.

25 Le catalyseur usé récupéré présente une activité égale à 10% de celle d'un catalyseur neuf.

Ce catalyseur est mélangé avec une solution de soude 0,05N pour obtenir un rapport pondéral Catalyseur usé / phase liquide égal à 20/80.

Ce mélange est introduit dans un autoclave en acier inoxydable de 1,3 l équipé de façon similaire à l'appareil de 150 ml décrit précédemment.

30 Le réacteur est pressurisé à 20 bar avec de l'hydrogène, agité à 500 tr/min et chauffé à 120°C. Un transfert gaz/liquide élevé n'est pas nécessaire étant donné que la solubilité de l'hydrogène dans les conditions de régénération est suffisante. Après 1 h à 120°C, le réacteur est refroidi rapidement sous hydrogène et le mélange liquide/solide soutiré.

35 Le catalyseur est ensuite lavé en continu par une solution de NaOH 0,05 N.

L'activité du catalyseur avant régénération est de 10 %, après régénération cette activité est équivalente à celle du catalyseur neuf soit environ 100 %.

**Exemple 3** : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hydrogénation de l'Adiponitrile (ADN) en hexaméthylène diamine (HMD)

5 Le catalyseur usé de l'exemple 1 a été soumis à une régénération selon le procédé décrit à l'exemple 2, la solution de soude ayant une concentration de 3N au lieu de 0,05N.

L'activité du catalyseur régénéré est équivalente à celle du catalyseur neuf.

10 **Exemple 4** : Régénération d'un catalyseur Ni de Raney utilisé dans un procédé d'hémihydrogénation de l'Adiponitrile (ADN) en aminocapronitrile (ACN) et hexaméthylène diamine

15 Les catalyseurs utilisés dans un procédé d'hydrogénation de l'adiponitrile en HMD et ACN tel que décrit dans le brevet US 5 151 543 sont régénérés selon le procédé décrit à l'exemple 2 ci-dessus.

Les catalyseurs usés provenant de la synthèse de l'ACN et de la synthèse de HMD dont l'activité est respectivement de 30% et 10% présentent, après régénération, une activité égale à celle des catalyseurs neufs.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de régénération de catalyseurs de type catalyseur de Raney d'hydrogénation totale ou partielle des fonctions nitriles en fonctions amines de composés organiques, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger le catalyseur usé  
5 extrait du milieu réactionnel avec une solution aqueuse d'un composé basique présentant une concentration en ions basiques supérieure à 0,01 mol/l, à maintenir le mélange à une température inférieure à 130°C, puis à laver le catalyseur traité par de l'eau ou une solution basique avec un pH final des eaux de lavage compris entre 12 et  
10 13.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution de base alcaline, de l'ammoniaque.

15 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse basique est une solution de soude d'hydroxyde de lithium, d'hydroxyde de césium.

20 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le lavage est effectué par une solution de soude de concentration comprise entre 0,01 N et 0,1N

25 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur usé, le catalyseur traité par une solution basique et éventuellement lavé, ou le mélange catalyseur usé/solution aqueuse basique avant ou après maintien à une température inférieure à 130°C, est mis sous atmosphère d'hydrogène et porté à une température inférieure à 130°C.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange contenant le catalyseur à traiter est agité.

30 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé de régénération est réalisé en continu, ou discontinu.

35 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration pondérale en catalyseur usé dans le mélange catalyseur/solution basique est comprise entre 5 % et 30 % par rapport au mélange.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur de type métal de Raney est choisi dans le groupe comprenant le nickel de Raney, le cobalt de Raney.

5        10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le catalyseur de Raney comprend un élément dopant constitué par un élément des groupes IIB, IVB, IIIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la table périodique de Mendeleev.

10       11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'élément dopant est choisi dans le groupe comprenant le titane, le chrome, le zirconium, le vanadium, le molybdène, le manganèse, le zinc, le tungstène, le fer.

15       12 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est utilisé en association avec un composé basique dans les réactions d'hydrogénation.

20       13 - Procédé d'hydrogénation de composés comprenant au moins une fonction nitrile en composés aminés, caractérisé en ce qu'il utilise un catalyseur comprenant jusqu'à 100 % en poids de catalyseur régénéré selon l'une des revendications 1 à 12.

25       14 - Procédé d'hémihydrogénation de composés comprenant au moins deux fonctions nitriles en composés aminonitriles, caractérisé en ce qu'il utilise un catalyseur comprenant jusqu'à 100 % en poids de catalyseur régénéré selon l'une des revendications 5 à 12.

30       15 - Procédé selon la revendication 9 à 14, caractérisé en ce que le composé comprenant des fonctions nitriles est choisi dans le groupe comprenant les composés alpha - oméga dinitriles comportant une chaîne aliphatique linéaire ou ramifiée de 1 à 12 atomes de carbone tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile ou un mélange de ces composés.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/FR 98/02856

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J25/04 C07C209/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 211 287 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 19 July 1974 see claims 1,2	1,2,4, 9-11
X	US 2 604 455 A (REYNOLDS P W) 22 July 1952 see claim 17	1
X	GB 833 592 A (STAMICARON) see claims 1-5; example 1	1,5
X	DE 832 604 C (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) see claim 4	1,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 1999

Date of mailing of the international search report

24/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2211287 A	19-07-1974	JP 957528 C	14-06-1979
		JP 49086290 A	19-08-1974
		JP 53038719 B	17-10-1978
		DE 2362253 A	04-07-1974
		GB 1400340 A	09-07-1975
		US 3896051 A	22-07-1975
		US 3980720 A	14-09-1976
US 2604455 A	22-07-1952	DE 846249 C	
		FR 992765 A	03-11-1951
		GB 642861 A	
GB 833592 A		BE 561250 A	
		CH 368145 A	
		FR 1184011 A	16-07-1959
		NL 90034 C	
DE 832604 C		NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No

PCT/FR 98/02856

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B01J25/04 C07C209/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 211 287 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 19 juillet 1974 voir revendications 1,2 ---	1, 2, 4, 9-11
X	US 2 604 455 A (REYNOLDS P W) 22 juillet 1952 voir revendication 17 ---	1
X	GB 833 592 A (STAMICARON) voir revendications 1-5; exemple 1 ---	1, 5
X	DE 832 604 C (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) voir revendication 4 -----	1, 4

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D 1de Internationale No

PCT/FR 98/02856

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2211287 A	19-07-1974	JP 957528 C	14-06-1979
		JP 49086290 A	19-08-1974
		JP 53038719 B	17-10-1978
		DE 2362253 A	04-07-1974
		GB 1400340 A	09-07-1975
		US 3896051 A	22-07-1975
		US 3980720 A	14-09-1976
US 2604455 A	22-07-1952	DE 846249 C	
		FR 992765 A	03-11-1951
		GB 642861 A	
GB 833592 A		BE 561250 A	
		CH 368145 A	
		FR 1184011 A	16-07-1959
		NL 90034 C	
DE 832604 C		AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**